

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89143

(P2001-89143A)

(43) 公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード(参考) |
|-------------------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 1 G 25/00 | | C 0 1 G 25/00 | 3 G 0 9 1 |
| B 0 1 J 20/06 | | B 0 1 J 20/06 | B 4 G 0 4 8 |
| 20/30 | | 20/30 | 4 G 0 6 6 |
| 23/02 | Z A B | 23/02 | Z A B A 4 G 0 6 9 |
| 27/08 | | 27/08 | A |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平11-268343

(22) 出願日 平成11年9月22日(1999.9.22)

(71) 出願人 391054626

足立 吟也

兵庫県神戸市東灘区御影町御影字滝ヶ鼻
1345-9

(72) 発明者 足立 吟也

兵庫県神戸市東灘区御影町御影字滝ヶ鼻
1345番9号

(72) 発明者 増井 敏行

大阪府吹田市青山台1丁目2番C20-103
号

(72) 発明者 尾崎 哲也

大阪府豊中市北緑丘2丁目1番17-201号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素吸収・放出能に優れたセリウム含有複合酸化物とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 1000℃で繰り返し酸化・還元処理を行った後においても酸素吸収・放出温度が400℃以下であり、かつ酸素放出量が酸素分子として500μmol/g以上であることを特徴とする、セリウム-ジルコニウム複合酸化物とその製造方法を提供する。

【解決手段】 セリウムおよびジルコニウムイオンを含む溶液に、還元性の沈殿剤を加えて得られた複合塩沈殿物を熟成し、得られた3価のセリウムを含有するセリウム-ジルコニウム複合水酸化物を、不活性又は非酸化性雰囲気下で焼成し、3価のセリウムを含有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物とする。次いで、得られた複合酸化物を金属ハロゲン化物、ハロゲン化アルカリ、酸、アルカリ、含ハロゲン有機化合物等の表面処理剤を用いて表面改質する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1000℃で繰り返し酸化・還元処理を行った後においても酸素吸収・放出温度が400℃以下であり、かつ酸素放出量が酸素分子として500μmol/g以上であることを特徴とする、セリウム-ジルコニウム複合酸化物。

【請求項2】 前記セリウム含有複合酸化物におけるセリウムとジルコニウムのモル比が1/99~99/1となるように配合されることを特徴とする、請求項1に記載のセリウム-ジルコニウム複合酸化物。

【請求項3】 セリウムおよびジルコニウムイオンを含む溶液に、還元作用を有する沈殿剤を加えて得られた複合塩沈殿物を熟成し、得られた3価のセリウムを含有するセリウム-ジルコニウム複合塩沈殿物を、不活性又は非酸化性雰囲気下で焼成し、次いで、得られた3価のセリウムを含有する複合酸化物を金属ハロゲン化物、ハロゲン化アルカリ、酸、アルカリ、含ハロゲン有機化合物等の表面処理剤を用いて表面改質することを特徴とする、請求項1ないし2に記載のセリウム-ジルコニウム複合酸化物の製造方法。

【請求項4】 上記還元性の沈殿剤がヒドラジンである、請求項1ないし3に記載のセリウム-ジルコニウム複合酸化物の製造方法。

【請求項5】 上記表面処理剤が塩化アンモニウムである、請求項1ないし4のいずれかに記載のセリウム-ジルコニウム複合酸化物の製造方法。

【請求項6】 請求項1ないし5に記載のセリウム-ジルコニウム複合酸化物を含有することを特徴とする、自動車排気ガス浄化用触媒のための助触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1000℃で繰り返し酸化・還元を行った後においても、400℃以下の低温域において、優れた酸素吸収・放出能を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物の製造方法、及びそれを用いた自動車等の内燃機関、特に、ガソリンエンジンから排出される排ガス浄化触媒における助触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車等の内燃機関、特に、ガソリンエンジンから排出される排気ガス中の一酸化炭素、炭化水素及び窒素酸化物を、人体に無害な炭酸ガス、水、窒素に転化する排ガス浄化触媒、いわゆる三元触媒が既に実用化されている。この三元触媒は、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属を主成分とし、酸化セリウムや酸化セリウム-酸化ジルコニウム複合酸化物を助触媒とするものであり、通常セラミックスや金属からなるハニカム状モノリス基体上に、アルミナ系担体と共に層状にコーティングされている。

【0003】このような三元触媒が前項の排ガス浄化触媒反応に対して高い活性を示すには、エンジンのシリン

ダ内における空気と燃料の割合、即ち空燃比がウインドウと呼ばれる理論空燃比近傍になければならない。そこで、従来より排ガス中の酸素濃度を酸素センサによって測定し、シリンダ内に送り込まれる燃料の量が制御されているものの、実際の加速や減速に伴う空燃比の変化に対する制御系の時間遅れのために、このシステムだけでは高い浄化率を常に維持するのは極めて困難である。

【0004】ここで、酸化セリウムは、酸素の不定比性に基づく酸化還元作用により、良好な酸素吸収・放出能を示すことが知られている。この特性により、上記三元触媒において酸素濃度の変動を抑制し、見かけ上のウインドウの幅を広げることができるため、従来、排ガス浄化触媒の助触媒として実用化されている。そして、助触媒の特性としては、より低温で高い酸素吸収・放出特性を示すものが必要とされている。しかしながら、従来の酸化セリウムを主成分とする助触媒は、400℃以下の低温域における酸素吸収・放出能が不十分であり、また850℃以上の高温になると性能が低下する等の欠点がある。

【0005】そこで、このような欠点を改善するために、例えば、特開平8-103650号公報、特開平8-109020号公報、特開平8-109021号公報等に見られるように、高い酸素吸収・放出能を有する酸化セリウムと酸化ジルコニウムの複合酸化物が提案されている。

【0006】しかしながら、前記方法等によって製造された従来の酸化セリウムと酸化ジルコニウムを含む複合酸化物は、優れた酸素吸収・放出能を有するものの、例えば、Journal of Alloys and Compounds、第270巻（1998年）第107~114頁、Journal of Solid State Chemistry、第138巻（1998年）第47~54頁、及び Chemical Communications、1999年第149~159頁等に見られるように、これらの製造法により得られる酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの複合酸化物は、いったん1000℃付近の高温で酸化されると400℃以下の低温域における酸素吸収・放出能が著しく低下することが報告されている。

【0007】また、低温での酸素吸収・放出能を改善するために、例えば特開平6-246155号に見られるように、セリウムイオンと、貴金属イオン及び/又は遷移金属イオンを含む溶液を、還元剤を含むアンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液に混合して得られる複合塩沈殿物を、250℃以上で焼成する方法が提案されているが、この方法では、得られる複合酸化物の酸素放出量が100μmol/g程度であり、十分な酸素吸収・放出量を得ることができない。

【0008】

【発明が解決しようという課題】本発明の目的は、従来の製造法では成し得なかった、空气中、1000℃で繰り返し酸化・還元を行った後においても、酸素吸収・放

10

20

30

40

50

出温度が400℃以下であり、かつ酸素放出量が酸素分子として500 $\mu\text{mol/g}$ 以上であるセリウム-ジルコニウム複合酸化物とその製造方法、及びそれを用いた排ガス浄化触媒における助触媒を提供することである。

【0009】また、本発明の別の目的は、上記セリウム-ジルコニウム複合酸化物を再現性よく、簡便かつ容易に合成することが可能な製造法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するための本発明の要旨は、特許請求の範囲に記載の通りである。このうち、本発明のセリウム-ジルコニウム複合酸化物の製造方法は、セリウムおよびジルコニウムイオンを含む溶液に、還元作用を有する沈殿剤を加えて得られた複合塩沈殿物を熟成し、得られた3価のセリウムを含有するセリウム-ジルコニウム複合塩沈殿物を、不活性又は非酸化性雰囲気下で焼成し、次いで、得られた3価のセリウムを含有する複合酸化物を金属ハロゲン化物、ハロゲン化アルカリ、酸、アルカリ、含ハロゲン有機化合物等の表面処理剤を用いて表面改質することを特徴とする。

【0011】これにより、1000℃において酸化・還元を繰り返し行った後においても、400℃以下の低温領域において酸素分子として500 $\mu\text{mol/g}$ 以上の高い酸素吸収・放出能を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物が極めて容易に得られる。そして、このようなセリウム-ジルコニウム複合酸化物は、例えば、急激な温度変化を伴う厳しい環境にさらされる用途においても、耐熱性に優れた排ガス浄化用触媒のための助触媒として好適に使用できる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0013】本発明のセリウム-ジルコニウム複合酸化物は、400℃以下の低温において酸素分子として500 $\mu\text{mol/g}$ 以上、好ましくは700 $\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有し、さらに、1000℃において酸化・還元を繰り返し行った後においても、その酸素吸収・放出能を維持する。

【0014】上記複合酸化物におけるセリウムとジルコニウムの配合比率は、任意に設定することができ、いずれの組成においても、1000℃以上の高温下にて繰り返し酸化・還元した後でも、400℃以下の低温領域において酸素分子として500 $\mu\text{mol/g}$ 以上の高い酸素吸収・放出能を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物を得ることができるが、セリウムとジルコニウムのモル比が1/99~99/1となるようにするのが望ましい。さらに望ましくは、排ガス浄化用助触媒としての活性を高くするために、1/9~9/1とするのがよく、特に好ましくは、セリウムとジルコニウムのパイロクロア酸化物を生成させるため、2/3~3/2とする

のが望ましい。

【0015】また、本発明のセリウム-ジルコニウム複合酸化物に、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム等のアルカリ土類金属や、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化ニッケル、酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化タングステン、酸化銅、酸化鉄、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化セリウム以外の原子番号57~71の希土類酸化物又はこれらの混合物を、その使用に起因する問題点を生じない範囲で添加しても良い。

【0016】さらに、出発物質となるセリウムおよびジルコニウムイオンを含む溶液に、排ガス浄化作用をもたらす主成分である白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属イオンを含む溶液を配合し、複合塩沈殿物の生成と貴金属の担持を同時に行っても良い。この際、貴金属を任意の割合で配合することが可能であるが、排ガス浄化触媒としての実用上、最終的に得られる複合酸化物の全重量に対して、好ましくは0.01~10重量%、さらに好ましくは0.1~5重量%となるように配合することが望ましい。

【0017】本発明のセリウム-ジルコニウム複合酸化物を調製するには、セリウムおよびジルコニウムイオンを含む溶液に、還元作用を有する沈殿剤を混合し、セリウム-ジルコニウム複合塩沈殿物を生成させる。

【0018】前記セリウム及びジルコニウムイオンを含む溶液としては、例えば、塩化セリウム、硝酸セリウム、酢酸セリウム、硫酸セリウム、硝酸アンモニウムセリウム、硝酸ジルコニル、塩化ジルコニル等の水溶液が好ましく用いられ、また、還元作用を有する沈殿剤としては、塩基性の還元剤、例えば、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム等の水溶液が好ましく用いられる。

【0019】さらに、本発明によれば、上記還元作用を有する沈殿剤として特にヒドラジンが好ましく用いられ、さらに、ヒドラジンによって生成したセリウム-ジルコニウム複合塩沈殿物を、攪拌しながら数時間から数日熟成し、セリウムイオンの還元を促進し、セリウムイオンが3価であるセリウム-ジルコニウム複合塩沈殿物とすることで、最終的に得られるセリウム-ジルコニウム複合酸化物の酸素吸収・放出能を大きくすることができる。

【0020】以下、還元作用を有する沈殿剤としてヒドラジンを利用する場合の例について説明する。前記セリウム、ジルコニウムイオンを含む溶液と、還元作用を有する沈殿剤の混合比は、沈殿が生成し、かつ十分な還元作用が生じる割合であればいかなるものでも良く、特に制限されないが、例えば、ヒドラジンを用いる場合、ヒドラジンは一価の塩基として作用し、また、還元作用の効果を大きくするために、セリウムイオンとジルコニウムイオンの総和と、ヒドラジンの混合割合をモル比で1:4から1:30にするのが好ましい。

【0021】また、前記沈殿剤としてヒドラジンをを用いる場合、無水物もしくは1水和物のいずれを用いても良いが、取扱いのしやすさなどの理由から、1水和物を用いるのが好ましく、さらにこれを脱イオン水等によって、2倍から5倍希釈した溶液を用いても良い。この際に得られる複合塩沈殿物は、例えば複合水酸化物等である。

【0022】次いで上記複合塩沈殿物を攪拌しながら数時間から数日、好ましくは1時間から14日間熟成することにより、セリウムイオンが3価である複合塩沈殿物を得る。この際、1時間以下であると熟成や還元が十分に進行せず、また14日間以上行っても得られる効果に大きな差を生じない。この熟成が不十分であると、後の焼成過程においてセリウムイオンとジルコニウムイオンの固溶が完全に進行せず、相分離を引き起こしたり、また還元が不十分であると、セリウムイオンが完全に3価にならない。

【0023】上記熟成、還元の雰囲気としては、空气中、窒素中、水素中、アンモニア中、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス中で行うことができるが、できるだけ酸化を防ぐために攪拌は窒素や不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0024】このようにして得られたセリウムイオンが3価であるセリウム-ジルコニウム複合塩沈殿物を、不活性又は非酸化性雰囲気下で焼成し、セリウムが3価であるセリウム-ジルコニウム複合酸化物を得る。

【0025】前記非酸化性雰囲気としては、例えば、窒素、水素、アンモニア、アルゴン、ヘリウム等の非酸化性および不活性ガス雰囲気、あるいは真空中等を意味し、このときの酸素分圧はガスの全圧に対して0.01%以下にするのが望ましい。

【0026】次いで、得られた3価のセリウムを含有する複合酸化物を金属ハロゲン化物、ハロゲン化アルカリ、酸、アルカリ、含ハロゲン有機化合物等の表面処理剤を用いて表面改質することにより、本発明のセリウム-ジルコニウム複合酸化物とすることができる。

【0027】本発明において用いられる表面処理剤としては、金属ハロゲン化物、ハロゲン化アルカリ、酸、アルカリ、含ハロゲン有機化合物等が用いられ、気体、固体、液体、熔融塩、溶液のうち少なくとも1つ以上の状態でセリウム-ジルコニウム複合酸化物と接触させる。

【0028】前記表面処理剤としては、例えば、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化リチウム、ハロゲン化カリウム、ハロゲン化ナトリウム、ハロゲン化カルシウム、ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化鉄、ハロゲン化ガリウム、ハロゲン化リン、ハロゲン化インジウム、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸、臭化水素酸、シュウ酸、クエン酸、ハロゲン水、ハロゲ

ン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、過酸化水素水、四ハロゲン化炭素、ホスゲン、ハロゲン化チオニル、およびこれらの水、アルコール、エーテル、ケトン、炭化水素溶液のうち、少なくとも1つ以上選ばれるものが使用される。

【0029】前記ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨ素等があげられるが、取り扱いの容易さや得られる表面改質効果を大きくするために、好ましくは塩素を含有する塩、溶液、塩素水、塩素酸、塩酸等が用いられる。

【0030】さらに、本発明によれば、上記表面処理剤として特に塩化アンモニウムが好ましく用いることで、簡便かつ容易に目的とする酸素吸収・放出能を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物を得ることができる。

【0031】以下、表面処理剤として塩化アンモニウムを利用する場合の例について説明する。本発明において塩化アンモニウムを表面処理剤として用いる場合、表面改質の効果が現れる温度であればいかなる温度でも良く、任意の温度で行うことができるが、表面改質の効果を最も大きくするために、600~1300℃で行うことが望ましい。また、表面処理時間は任意に設定することができるが、効率や得られる効果を考慮して50時間以内で行うのが望ましく、特に好ましくは1分~5時間で行うのが望ましい。

【0032】また、前記表面改質を行う温度によっては、セリウム-ジルコニウム複合酸化物表面に生成したハロゲン化物等の蒸気圧が大きいために揮発したり、あるいは表面処理剤そのものが表面に生成したハロゲン化物等とともに揮発することがある。このような場合にも問題なく表面改質することが可能である。

【0033】さらに、表面処理後に得られたセリウム-ジルコニウム複合酸化物は、必要に応じて空气中においてか焼処理を行ってもよい。このときの温度は400~1000℃、か焼時間は1~5時間で行うのが望ましい。

【0034】本発明により製造されたセリウム-ジルコニウム複合酸化物の酸素吸収・放出能は、例えば、Chemistry of Materials、第10巻(1998年)第4005~4009頁に記載されている方法等により測定することができる。具体的には、0.03gの試料をU字型の石英管に装填し、80ミリリットル/分の水素ガスを流通させながら200℃から1000℃まで昇温させる。試料から放出される酸素は水素と反応し水となるので、ガスクロマトグラフの熱伝導検出器により水素ガスとの熱伝導差を利用してスペクトル測定を行うことができる。そして、得られた昇温還元スペクトルとその面積から、酸素放出温度及び放出酸素量を求めることができる。

【0035】以下に実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

い。

【0036】

【実施例1】1.0モル/リットル濃度の硝酸第一セリウム水溶液100ミリリットルと、1.0モル/リットル濃度の硝酸ジルコニウム水溶液100ミリリットルとを混合し、硝酸第一セリウム-硝酸ジルコニウム水溶液200ミリリットルを調製した。別に、ヒドラジン1水和物を脱イオン水に溶解させ、1.0モル/リットル濃度のヒドラジン水溶液400ミリリットルを調製した後、これと上記硝酸第一セリウム-硝酸ジルコニウム水溶液200ミリリットルを混合した。空气中で4日間攪拌し、沈殿の熟成及びセリウムの還元を行った後、遠心分離し、アルゴン中80℃で乾燥した。次いで、得られた粉末をアルゴンガス流通下、1000℃で5時間加熱し、セリウムが3価であり、セリウムとジルコニウムのモル比が1/1である、パイロクロア型セリウム-ジルコニウム複合酸化物粉末を得た。この粉末3gと塩化アンモニウム*

*10gをめのう乳鉢でよく混合し、アルミナるつぽにいれ、空气中1000℃まで昇温した後1時間保持した。

【0037】得られたセリウム-ジルコニウム複合酸化物粉末の酸素吸収・放出能を昇温還元スペクトルにより評価した。さらに、このセリウム-ジルコニウム複合酸化物の高温耐久性を評価するために、1000℃において水素還元と空気酸化をそれぞれ10～300分間隔で交互に行う酸化・還元サイクルを繰り返し10回行った後、室温まで冷却し、再び酸素吸収・放出特性を評価した。結果を図1に示す。また、1000℃において酸化・還元サイクルを10回行った後の酸素の酸素吸収・放出温度及び量を表1に示す。これらにより、本発明のセリウム-ジルコニウム複合酸化物が1000℃において繰り返し酸化・還元を行った後においても、高い酸素吸収・放出能を有していることが認められた。

【0038】

【表1】

| | 1000℃での酸化還元 サイクルの有無 | 酸素吸収・ 放出温度(℃) | 酸素吸収・放出量 (O ₂ /μmol/g) |
|------|------------------------|------------------|--------------------------------------|
| 実施例1 | サイクルなし | 441 | 774 |
| | 10回サイクル後 | 400 | 565 |
| 実施例2 | サイクルなし | 400 | 780 |
| | 10回サイクル後 | 380 | 595 |
| 比較例 | サイクルなし | 483 | 540 |
| | 10回サイクル後 | 511 | 522 |

【0039】

【実施例2】出発原料として、1.0モル/リットル濃度の硝酸第一セリウム水溶液98ミリリットルと、1.0モル/リットル濃度の硝酸ジルコニウム水溶液98ミリリットルと、1.0モル/リットル濃度の硝酸カルシウム水溶液4ミリリットルとを混合して得られた、硝酸第一セリウム-硝酸ジルコニウム-硝酸カルシウム水溶液200ミリリットルを用いた以外は、実施例1と同様にしてセリウム-ジルコニウム-カルシウム複合酸化物粉末を製造し、酸素吸収・放出能を評価した。結果を表1に示す。

【0040】

【比較例】1.0モル/リットルの硝酸セリウム水溶液100ミリリットルと1.0モル/リットルの硝酸ジルコニウム水溶液100ミリリットルを混合して200ミリリットルの硝酸セリウム-硝酸ジルコニウムの混合水溶液を調製した。また、市販のアンモニア水を脱イオン水で2倍希釈した希アンモニア水を調製した。次いで、前記調製した硝酸セリウム-硝酸ジルコニウムの混合水溶液200ミリリットルと上記希アンモニア水200ミリリッ

トルを混合した。空气中で4日間攪拌した後、遠心分離し、アルゴン中80℃で乾燥した。得られた粉末をアルゴンガス流通下、1000℃で5時間加熱した後、この粉末3gと塩化アンモニウム10gをめのう乳鉢でよく混合し、アルミナるつぽにいれ、空气中1000℃まで昇温した後1時間保持した。実施例1と同様に、得られたセリウム-ジルコニウム複合酸化物粉末の酸素吸収・放出能を評価した。結果を表1に示す。

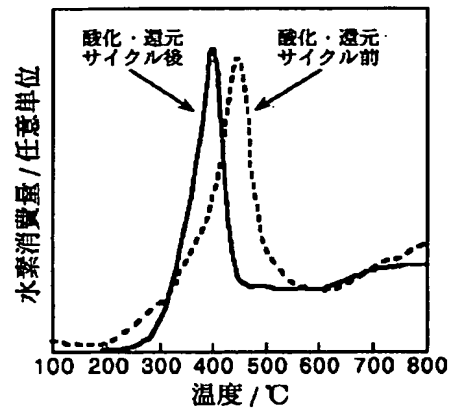
【0041】

【発明の効果】本発明のセリウム-ジルコニウム複合酸化物は、1000℃で繰り返し酸化・還元を行った後においても、400℃以下の低温領域において高い酸素吸収・放出能を有し、耐熱性に極めて優れていることから、燃焼触媒、触媒担体、自動車排気ガス浄化用触媒のための助触媒として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で合成したセリウム-ジルコニウム複合酸化物、及び1000℃において還元・酸化サイクルを繰り返し10回行った後の酸素吸収・放出能を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁷ | | 識別記号 | F I | | テームコード (参考) |
|----------------------------|------|-------|---------|------|--------------|
| F O I N | 3/10 | | F O I N | 3/10 | |
| | 3/28 | 3 0 1 | | 3/28 | A 3 0 1 P |

F ターム (参考)

| | |
|-------|--------------------------|
| 3G091 | AA02 AB01 AB08 BA01 BA39 |
| | GB01Y GB04Y GB05W GB10Y |
| 4G048 | AA03 AB02 AC08 AE05 |
| 4G066 | AA12B AA23B AA32D AA33D |
| | AA52D AA53A AB10D AB21D |
| | BA36 CA37 DA02 FA05 FA17 |
| | FA22 FA37 |
| 4G069 | AA08 AA09 BB06A BB06B |
| | BB12B BB12C BC01A BC09B |
| | BC43A BC43B BC43C BC51A |
| | BC51B BC51C BD11A BD12B |
| | BD12C BE13A BE13B BE13C |
| | BE17B BE17C BE33A CA03 |
| | CA09 FB39 FB43 FC03 FC04 |

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-089143

(43)Date of publication of application : 03.04.2001

(51)Int.Cl.

C01G 25/00
B01J 20/06
B01J 20/30
B01J 23/02
B01J 27/08
F01N 3/10
F01N 3/28

(21)Application number : 11-268343

(71)Applicant : ADACHI KINYA

(22)Date of filing : 22.09.1999

(72)Inventor : ADACHI KINYA
MASUI TOSHIYUKI
OZAKI TETSUYA

(54) CERIUM-CONTAINING COMPOUND OXIDE EXCELLENT IN OXYGEN ABSORBING AND
RELEASING ABILITY AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a cerium-zirconium compound oxide having $\leq 400^{\circ}\text{C}$ oxygen absorbing and releasing temperature even after repetitively carrying out oxidizing and reducing treatments at $1,000^{\circ}\text{C}$ and having $\geq 500 \mu\text{mol/g}$ amount of released oxygen expressed in terms of oxygen molecule.

SOLUTION: A complex salt precipitate obtained by adding a reducing precipitant to a solution containing cerium and zirconium ions is aged and the resultant cerium-zirconium compound hydroxide containing trivalent cerium is baked in an inert or a nonoxidizing atmosphere to afford a cerium-zirconium compound oxide containing the trivalent cerium. The obtained compound oxide is then subjected to surface modification with a surface treating agent such as a metal halide, an alkali halide, an acid, an alkali or a halogen-containing organic compound. The cerium is compounded with the zirconium so as to provide (1/99) to (99/1) molar ratio of the cerium to zirconium in the cerium-containing compound oxide. The reducing precipitant is hydrazine. The surface treating agent is ammonium chloride.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The cerium-zirconium multiple oxide characterized by for oxygen uptake and emission temperature being 400 degrees C or less after performing oxidation / reduction processing repeatedly at 1000 degrees C, and an oxygen burst size being more than 500micromol/g as an oxygen molecule.

[Claim 2] The cerium-zirconium multiple oxide according to claim 1 characterized by being blended so that the mole ratio of the cerium in said cerium content multiple oxide and a zirconium may be set to 1 / 99 - 99/1.

[Claim 3] The compound salt precipitate which added the precipitant which has a reduction operation to the solution containing a cerium and zirconium ion, and was obtained is riped. The cerium-zirconium compound salt precipitate containing the obtained trivalent cerium is calcinated under inactive or a non-oxidizing atmosphere. Subsequently The manufacture approach of claim 1 characterized by carrying out surface treatment of the multiple oxide containing the obtained trivalent cerium using finishing agents, such as a metal halogenide, alkali halide, an acid, alkali, and a halogen-containing organic compound, thru/or a cerium-zirconium multiple oxide given in 2.

[Claim 4] The manufacture approach of claim 1 whose precipitant of the above-mentioned reducibility is a hydrazine thru/or a cerium-zirconium multiple oxide given in 3.

[Claim 5] The manufacture approach of a cerium-zirconium multiple oxide according to claim 1 to 4 that the above-mentioned finishing agent is an ammonium chloride.

[Claim 6] The co-catalyst for the catalyst for motor exhaust purification characterized by containing claim 1 thru/or a cerium-zirconium multiple oxide given in 5.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the co-catalyst in internal combustion engines, such as an automobile using the manufacture approach of a cerium-zirconium multiple oxide of having outstanding oxygen uptake and emission ability, and it, and the emission-gas-purification catalyst especially discharged from a gasoline engine in a low-temperature region 400 degrees C or less, after performing oxidation and reduction repeatedly at 1000 degrees C.

[0002]

[Description of the Prior Art] The emission-gas-purification catalyst which converts into carbon dioxide gas harmless to the body, water, and nitrogen the carbon monoxide in internal combustion engines, such as an automobile, and the exhaust gas especially discharged from a gasoline engine, a hydrocarbon, and nitrogen oxides, and the so-called three way component catalyst are already put in practical use. This three way component catalyst uses noble metals, such as platinum, a rhodium, and palladium, as a principal component, and makes a co-catalyst cerium oxide and a cerium oxide-zirconium dioxide multiple oxide, and coating is carried out to the shape of a layer with alumina system support on the honeycomb-like monolith base which usually consists of a ceramic metallurgy group.

[0003] In order for such a three way component catalyst to show high activity to the emission-gas-purification catalytic reaction of the preceding clause, there must be the air in an engine cylinder and the rate of a fuel, i.e., an air-fuel ratio, near the theoretical air fuel ratio called a window. Then, although the amount of the fuel which measures the oxygen density in exhaust gas with an oxygen sensor conventionally, and is sent in in a cylinder is controlled, it is very difficult to always maintain the high rate of purification only by this system for the time lag of the control system over change of the air-fuel ratio accompanying actual acceleration and moderation.

[0004] Here, it is known that cerium oxide shows good oxygen uptake and emission ability according to the oxidation reduction operation based on the indeterminate ratio nature of oxygen. Since fluctuation of an oxygen density can be controlled in the above-mentioned three way component catalyst and the width of face of the window on appearance can be expanded with this property, it is conventionally put in practical use as a co-catalyst of an emission-gas-purification catalyst. And as a property of a co-catalyst, what shows high oxygen uptake and emission characteristic is needed more at low temperature. However, when the co-catalyst which uses conventional cerium oxide as a principal component has inadequate oxygen uptake and emission ability in a low-temperature region 400 degrees C or less and becomes an elevated temperature 850 degrees C or more, it has the fault of the engine performance falling.

[0005] Then, the cerium oxide which has high oxygen uptake and emission ability, and the multiple oxide of a zirconium dioxide are proposed so that JP,8-103650,A, JP,8-109020,A, JP,8-109021,A, etc. may see in order to improve such a fault for example.

[0006] However, the multiple oxide containing the cerium oxide and the zirconium dioxide of the former manufactured by said approach etc. Although it has outstanding oxygen uptake and emission ability, for example Journal of Alloys and Compounds, 270th volume (1998) the 107-114th page, Journal of Solid State Chemistry, The 47-54th volume [138th] (1998) page reaches. So that Chemical Communications, the 149-159th page, etc. may see in 1999 Once the multiple oxide of the cerium oxide and the zirconium dioxide which are obtained according to these manufacturing methods oxidizes at the elevated temperature near 1000 degree C, it is reported that the oxygen uptake and emission ability in a low-temperature region 400 degrees C or less fall remarkably.

[0007] Moreover, so that JP,6-246155,A may see in order to improve the oxygen uptake and emission

ability in low temperature for example Although the method of calcinating the compound salt precipitate which mixes the solution containing cerium ion, and noble-metals ion and/or transition-metals ion in the aqueous ammonia solution, ammonium bicarbonate water solution, or oxalic acid water solution containing a reducing agent, and is obtained above 250 degrees C is proposed By this approach, the oxygen burst size of the multiple oxide obtained is 100micromol/g grade, and cannot obtain sufficient oxygen uptake and burst size.

[0008]

[The technical problem that invention will be solved] The purpose of this invention is offering the co-catalyst in the cerium-zirconium multiple oxide oxygen uptake and whose emission temperature are 400 degrees C or less after performing oxidation and reduction repeatedly at 1000 degrees C and whose oxygen burst size's is more than 500micromol/g as an oxygen molecule, its manufacture approach, and the emission-gas-purification catalyst using it among the air which could not be accomplished in the conventional manufacturing method.

[0009] Moreover, another purpose of this invention is to offer the manufacturing method which repeatability is good and can compound the above-mentioned cerium-zirconium multiple oxide simple and easily.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The summary of this invention for solving the above-mentioned technical problem is as given in a claim. Among these, the manufacture approach of the cerium-zirconium multiple oxide of this invention The compound salt precipitate which added the precipitant which has a reduction operation to the solution containing a cerium and zirconium ion, and was obtained is ripe. The cerium-zirconium compound salt precipitate containing the obtained trivalent cerium is calcinated under inactive or a non-oxidizing atmosphere. Subsequently It is characterized by carrying out surface treatment of the multiple oxide containing the obtained trivalent cerium using finishing agents, such as a metal halogenide, alkali halide, an acid, alkali, and a halogen-containing organic compound.

[0011] After this carries out by repeating oxidation and reduction in 1000 degrees C, the cerium-zirconium multiple oxide which has high oxygen uptake and emission ability more than 500micromol/g as an oxygen molecule in a low-temperature field 400 degrees C or less is obtained very easily. And such a cerium-zirconium multiple oxide can be suitably used also in the application exposed to the severe environment accompanied by a rapid temperature change, for example as a co-catalyst for the catalyst for emission gas purification excellent in thermal resistance.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in more detail.

[0013] After carrying out the oxygen uptake and emission **** of the cerium-zirconium multiple oxide of this invention more than 700micromol/g, repeating oxidation and reduction in 1000 degrees C further and performing it preferably more than 500micromol/g as an oxygen molecule in low temperature 400 degrees C or less, it maintains its oxygen uptake and emission ability.

[0014] The rate of a compounding ratio of a cerium and a zirconium in the above-mentioned multiple oxide Also after being able to set it as arbitration, also setting to presentation [which] and oxidizing and returning repeatedly under an elevated temperature 1000 degrees C or more Although the cerium-zirconium multiple oxide which has high oxygen uptake and emission ability more than 500micromol/g as an oxygen molecule in a low-temperature field 400 degrees C or less can be obtained, it is desirable to make it the mole ratio of a cerium and a zirconium set to 1 / 99 - 99/1. In order for being referred to as 1 / 9 - 9/1 in order to make high activity as a co-catalyst for emission gas purification to make the pyrochlore oxide of a cerium and a zirconium generate preferably at best especially still more desirably, it is desirable to be referred to as 2 / 3 - 3/2.

[0015] Moreover, you may add in the range which does not produce the trouble which originates the rare earth oxides or such mixture of the atomic numbers 57-71 other than alkaline earth metals, such as magnesium oxide, a calcium oxide, and a strontium oxide, an aluminum oxide, silicon oxide and nickel oxide, titanium oxide, an oxidization hafnium, tungstic oxide, oxidization copper, ferrous oxide, scandium oxide, yttrium oxide, and cerium oxide in the use in the cerium-zirconium multiple oxide of this invention.

[0016] Furthermore, the solution which contains in the solution containing the cerium and zirconium ion used as starting material noble-metals ion, such as platinum which is the principal component which brings about an exhaust gas cleaning effect, a rhodium, and palladium, may be blended, and generation of compound salt precipitate and support of noble metals may be performed to coincidence. Under the present circumstances, although it is possible to blend noble metals at a rate of arbitration, it is desirable to blend so that it may become 0.1 - 5 % of the weight still more preferably 0.01 to 10% of the weight preferably to the

total weight of the multiple oxide as an emission-gas-purification catalyst finally obtained practically.

[0017] In order to prepare the cerium-zirconium multiple oxide of this invention, the precipitant which has a reduction operation is mixed in the solution containing a cerium and zirconium ion, and it is made to generate cerium-zirconium compound salt precipitate.

[0018] As a precipitant which water solutions, such as cerium chloride, a cerium nitrate, an acetic-acid cerium, cerium <4> sulfate, an ammonium-nitrate cerium, zirconium nitrate, and a zirconyl chloride, are used preferably, and has a reduction operation as a solution containing said cerium and zirconium ion, for example, water solutions, such as a basic reducing agent, for example, a hydrazine, and a sodium borohydride, are used preferably.

[0019] Furthermore, a hydrazine is preferably used especially as a precipitant which has the above-mentioned reduction operation according to this invention, further, it can ripe several days from several hours, stirring the cerium-zirconium compound salt precipitate generated by the hydrazine, reduction of cerium ion can be promoted, and oxygen uptake and emission ability of the cerium-zirconium multiple oxide finally obtained can be enlarged by considering as the cerium-zirconium compound salt precipitate whose cerium ion is trivalent.

[0020] The example in the case of using a hydrazine hereafter as a precipitant which has a reduction operation is explained. The mixing ratio of the solution containing said cerium and zirconium ion, and the precipitant which has a reduction operation When using a hydrazine, in order what kind of thing may be used and not to be especially restricted, if it is the rate which precipitate generates and sufficient reduction operation produces, but for a hydrazine to act as a base of monovalence and to enlarge effectiveness of a reduction operation, for example It is desirable to set total of cerium ion and zirconium ion and the mixed rate of a hydrazine to 1:30 from 1:4 by the mole ratio.

[0021] Moreover, although any of an anhydride or one hydrate may be used when using a hydrazine as said precipitant, from the reason of the ease of carrying out of handling etc., it is desirable to use one hydrate and it may use the solution which diluted this 5 times from twice by deionized water etc. further. In this case, the compound salt precipitate obtained is for example, a compound hydroxide etc.

[0022] Subsequently, the compound salt precipitate whose cerium ion is trivalent will be obtained several days by riping for several hours to 14 days from 1 hour preferably, stirring the above-mentioned compound salt precipitate. Under the present circumstances, a big difference is not produced in the effectiveness which neither aging nor reduction fully advances that it is 1 or less hour, and is acquired as a line more than for 14 days. In a next baking process, dissolution of cerium ion and zirconium ion does not advance completely that this aging is insufficient, phase separation is not caused and it does not become inadequate completely returning cerium ion trivalent.

[0023] As an ambient atmosphere of the above-mentioned aging and reduction, among air, nitrogen, hydrogen, and ammonia, although it can carry out by the inert gas middle classes, such as helium and an argon, in order to prevent oxidation as much as possible, it is desirable to perform stirring in nitrogen or inert gas.

[0024] Thus, cerium-zirconium compound salt sediment whose obtained cerium ion is trivalent is calcinated under inactive or a non-oxidizing quality ambient atmosphere, and the cerium-zirconium multiple oxide whose cerium is trivalent is obtained.

[0025] As said non-oxidizing atmosphere, for example, non-oxidizing qualities, such as nitrogen, hydrogen, ammonia, an argon, and helium, and an inert gas ambient atmosphere, or the vacuum middle class is meant, and, as for the oxygen tension at this time, it is desirable to make it to 0.01% or less to the total pressure of gas.

[0026] Subsequently, it can consider as the cerium-zirconium multiple oxide of this invention by carrying out surface treatment of the multiple oxide containing the obtained trivalent cerium using finishing agents, such as a metal halogenide, alkali halide, an acid, alkali, and a halogen-containing organic compound.

[0027] A metal halogenide, alkali halide, an acid, alkali, a halogen-containing organic compound, etc. are used, and a cerium-zirconium multiple oxide is made to contact in at least one or more condition among a gas, a solid-state, a liquid, fused salt, and a solution as a finishing agent used in this invention.

[0028] As said finishing agent, for example Ammonium halide, lithium halide, A halogenation potassium, sodium halide, halogenation calcium, Aluminum halide, halogenation iron, gallium halide, halogenation Lynn, A halogenation indium, an ammonium carbonate, a sodium carbonate, a sodium hydrogencarbonate, A lithium carbonate, a carbonic acid hydrogen lithium, potassium carbonate, a potassium hydrogencarbonate, A hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, an acetic acid, fluoric acid, a hydrobromic acid, oxalic acid, a citric acid, Halogen water, halogen acid, a sodium hydroxide, a potassium

hydroxide, aqueous ammonia, What is chosen at least one or more of hydrogen peroxide solution, 4 halocarbons, a phosgene, halogenation thionyls and these water, alcohol, the ether, a ketone, and hydrocarbon solutions is used.

[0029] As said halogen, although a fluorine, chlorine, a bromine, iodine, etc. are raised, in order to enlarge the ease and the surface treatment effectiveness acquired of handling, the salt which contains chlorine preferably, a solution, chlorine water, a chloric acid, a hydrochloric acid, etc. are used.

[0030] Furthermore, according to this invention, the cerium-zirconium multiple oxide which has the oxygen uptake and emission ability made into the purpose simple and easily especially as the above-mentioned finishing agent because an ammonium chloride uses preferably can be obtained.

[0031] Hereafter, the example in the case of using an ammonium chloride as a finishing agent is explained. When using an ammonium chloride as a finishing agent in this invention, if it is the temperature to which the effectiveness of surface treatment shows up, what kind of temperature is sufficient and it can carry out at the temperature of arbitration, but in order to enlarge effectiveness of surface treatment most, it is desirable to carry out at 600-1300 degrees C. Moreover, although surface treatment time amount can be set as arbitration, it is desirable for carrying out within [in 50 hours] in consideration of effectiveness or the effectiveness acquired to carry out preferably desirable especially in 1 minute - 5 hours.

[0032] Moreover, since vapor pressure, such as a halogenide generated on the cerium-zirconium multiple oxide front face depending on the temperature which performs said surface treatment, is large, it may volatilize, or the finishing agent itself may volatilize with the halogenide generated on the front face. Also in this case, it is possible to carry out surface treatment satisfactory.

[0033] Furthermore, the cerium-zirconium multiple oxide obtained after surface preparation may perform calcining processing into air if needed. As for the temperature at this time, it is [400-1000 degrees C and calcining time amount] desirable to carry out in 1 - 5 hours.

[0034] The oxygen uptake and emission ability of the cerium-zirconium multiple oxide manufactured by this invention can be measured by Chemistry of Materials, the approach indicated by the 4005-4009th volume [10th] (1998) page. The quartz tube of a U character mold is loaded with a 0.03g sample, and specifically, a temperature up is carried out from 200 degrees C to 1000 degrees C, circulating 80ml the hydrogen gas for /. Since the oxygen emitted from a sample reacts with hydrogen and serves as water, the heat-conduction detector of a gas chromatograph can perform spectrum measurement using a heat-conduction difference with hydrogen gas. And oxygen emission temperature and the amount of emission oxygen can be calculated from the obtained temperature-programmed-reduction spectrum and its area.

[0035] Although an example is raised to below and this invention is further explained to a detail, this invention is not limited to these.

[0036]

[Example 1] The 100ml of the first cerium water solutions of a nitric acid of 1.0-mol [/l.] concentration and 100ml of zirconium nitrate water solutions of 1.0-mol [/l.] concentration were mixed, and 200ml of first cerium [of a nitric acid]-zirconium nitrate water solutions was prepared. After dissolving hydrazine 1 hydrate in deionized water and preparing 400ml of hydrazine water solutions of ten-mol [/l.] concentration independently, this and the 200ml of the above-mentioned first cerium [of a nitric acid]-zirconium nitrate water solutions were mixed. After stirring for four days in air and performing aging of precipitate, and reduction of a cerium, centrifugal separation was carried out and it dried at 80 degrees C among the argon. Subsequently, the obtained powder was heated at 1000 degrees C under argon gas circulation for 5 hours, a cerium is trivalent and the pyrochlore mold cerium-zirconium multiple oxide powder whose mole ratio of a cerium and a zirconium is 1/1 was obtained. These 3g of powder and 10g of ammonium chlorides were often mixed with the agate mortar, and it put into the alumina crucible, and it held for 1 hour, after carrying out a temperature up to 1000 degrees C among air.

[0037] The oxygen uptake and emission ability of the obtained cerium-zirconium multiple oxide fine particles were evaluated with the temperature-programmed-reduction spectrum. Furthermore, in order to evaluate the elevated-temperature endurance of this cerium-zirconium multiple oxide, after repeating oxidation / reduction cycle which performs hydrogen reduction and air oxidation by turns at intervals of 10 - 300 minutes in 1000 degrees C, respectively and carrying out 10 times, it cooled to the room temperature and oxygen uptake and the emission characteristic were evaluated again. A result is shown in drawing 1 . Moreover, the oxygen uptake, the emission temperature, and the amount of oxygen after performing oxidation / reduction cycle 10 times in 1000 degrees C are shown in Table 1. Having had high oxygen uptake and emission ability by these, after the cerium-zirconium multiple oxide of this invention performs oxidation and reduction repeatedly in 1000 degrees C was admitted.

[0038]

[Table 1]

| | 1000℃での酸化還元 サイクルの有無 | 酸素吸収・ 放出温度 (℃) | 酸素吸収・放出量 (O ₂ /μmol/g) |
|-------|------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| 実施例 1 | サイクルなし | 441 | 774 |
| | 10回サイクル後 | 400 | 565 |
| 実施例 2 | サイクルなし | 400 | 780 |
| | 10回サイクル後 | 380 | 595 |
| 比較例 | サイクルなし | 483 | 540 |
| | 10回サイクル後 | 511 | 522 |

[0039]

[Example 2] Except having used 200ml of first cerium [of a nitric acid]-zirconium nitrate-calcium nitrate water solutions which mixed the 98ml of the first cerium water solutions of a nitric acid of 1.0-mol [l.] concentration, 98ml of zirconium nitrate water solutions of 1.0-mol [l.] concentration, and 4ml of calcium nitrate water solutions of 1.0-mol [l.] concentration, and were obtained as a start raw material, cerium-zirconium-calcium multiple oxide powder was manufactured like the example 1, and oxygen uptake and emission ability were evaluated. A result is shown in Table 1.

[0040]

[Comparative Example(s)] 100ml of 1.0 mols [l.] cerium-nitrate water solutions and 100ml of 1.0 mols [l.] zirconium nitrate water solutions were mixed, and the mixed water solution of 200ml cerium-nitrate-zirconium nitrate was prepared. Moreover, the rare aqueous ammonia which carried out two fold serial dilution of the commercial aqueous ammonia by deionized water was prepared. Subsequently, 200ml of said mixed water solutions of the prepared cerium-nitrate-zirconium nitrate and the 200ml of the above-mentioned rare aqueous ammonia were mixed. After stirring for four days in air, centrifugal separation was carried out and it dried at 80 degrees C among the argon. After heating the obtained powder at 1000 degrees C under argon gas circulation for 5 hours, these 3g of powder and 10g of ammonium chlorides were often mixed with the agate mortar, it put into the alumina crucible, and it held for 1 hour, after carrying out a temperature up to 1000 degrees C among air. The oxygen uptake and emission ability of the obtained cerium-zirconium multiple oxide powder were evaluated like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0041]

[Effect of the Invention] Since the cerium-zirconium multiple oxide of this invention has high oxygen uptake and emission ability in a low-temperature field 400 degrees C or less and is extremely excellent in thermal resistance after it performs oxidation and reduction repeatedly at 1000 degrees C, it is useful as a co-catalyst for a combustion catalyst, catalyst support, and the catalyst for motor exhaust purification.

[Translation done.]

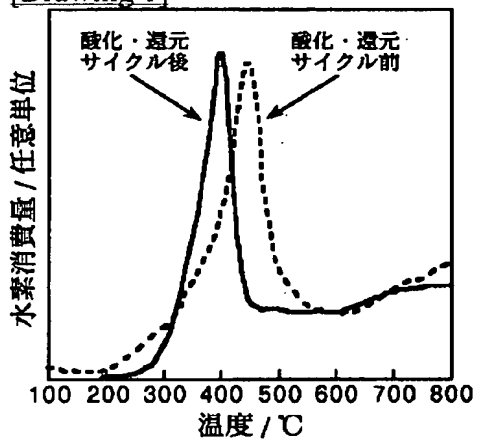
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]